Ueber

m-Oxydiphenylnitrosamin

und einige

substituirte Benzylamine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der Friedrich-Alexanders-Universität

zu Erlangen

vorgelegt

von

Lorenz Kohler

aus Erlangen.

ERLANGEN.

Druck der Universitäts-Buchdruckerei von Junge & Sohn.

1887.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546422_0171

Nachstehende Arbeit wurde im chemischen Institut der königl. bayer. Universität Erlangen ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. O. Fischer, für die vielfache freundliche Unterstützung, welche er mir bei der Ausführung dieser Arbeit zu Teil werden liess, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

I.

Ueber m-Oxydiphenylnitrosamin.

In einer Ende vorigen Jahres veröffentlichten Abhandlung von O. Fischer und E. Hepp[1]) wurde über eine interessante molekulare Umwandlung gewisser Nitrosamine berichtet, welche durch Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf genannte Körperklasse vor sich geht.

Dieser eigenartige Einfluss der alkoholischen Chlorwasserstoffsäure ist zuerst näher am Methylphenylnitrosamin beobachtet worden, das leicht mit derselben in p-Nitrosomethylanilin, resp. in dessen salzsaures Salz übergeht. Gleiche Resultate wurden auch mit alkoholischer Bromwasserstoffsäure erzielt, während conc. Schwefelsäure und Alkohol nur eine kleine Menge der p-Nitrosobase gab, indem der grösste Teil des Nitrosamins unverändert blieb.

Dem Phenylmethylnitrosamin folgten noch eine Reihe von Umlagerungen anderer Nitrosamine. In allen Fällen aber, wo die analoge Reaktion stattfand, trat die Nitrosogruppe des Nitrosamins in die Parastellung des Benzolkerns ein, vorausgesetzt, dass dieselbe noch nicht substituirt war.

Diese Umlagerungsmethode scheint von allgemeiner

1) Ber. d. deutschen chem. Ges. XIX. 2991 und XX. 1247.

Anwendbarkeit zur Darstellung von p-Nitrosoverbindungen zu sein. Ein abweichendes Verhalten in gewisser Hinsicht zeigen die Nitrosamine des β-Naphtylamins, während jedoch die α-Naphtylaminabkömmlinge der allgemeinen Regel folgen. β-Naphtylaethylnitrosamin liefert unter dem Einfluss von alkoholischer Salzsäure zunächst einen Nitrosokörper, der dem äusseren Habitus nach dem Nitrosodimethylanilin vollkommen entspricht. Bei weiterer Einwirkung dieser alkoholischen Säure entsteht jedoch eine farblose Anhydrobase, die sich als ein Aethenyl-α-β-naphtylendiamin erweist.

Aus Tetrahydrochinolinnitrosamin wurde durch Umlagerung ein Nitrosokörper erhalten, welcher bei der Reduktion Amidohydrochinolin lieferte.

Nitrosoacetanilid und Nitrosobenzylanilin gaben mit alkoholischer Chlorwasserstoffsäure keine entsprechenden p-Nitrosoprodukte.

Auf Veranlassung der Herren O. Fischer und E. Hepp habe ich die nähere Anwendung dieser Methode auf m-Oxydiphenylnitrosamin ausgedehnt und teile im Nachstehenden die gewonnenen Resultate mit.

Gewinnung von m-Oxydiphenylamin.

Angaben zur vorteilhaften Darstellung des m-Oxydiphenylamins gibt A. Calm[1]). Das Verfahren besteht darin, dass man Resorcin (1 Molekül), Anilin (4 Moleküle) und Chlorcalcium (2 Moleküle) auf 260—270° während 8 Stunden im geschlossenen Rohr erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit überhitztem Wasserdampf destillirt. Bei dieser Operation geht zunächst das bei dem Prozess unverändert gebliebene Anilin über. Ihm folgt ein schwach rotgefärbtes Oel, welches in der Vorlage krystallinisch erstarrt. Wer-

1) Ber. d. deutschen chem. Ges. XVI. 2790.

den die Oeltröpfchen dunkler, was besonders beim Eintreten erhöhter Temperatur erfolgt, so wechselt man das vorgelegte Gefäss. Zur Reindarstellung wird das krystallinische Destillat mit verdünnter Salzsäure gewaschen, um das noch anhaftende Anilin zu entfernen. Der Rückstand wird aus heissem Wasser umkrystallisirt, wobei man farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 82° erhält. Das unreinere Produkt wurde nach der von Calm vorgeschlagenen Reinigungsmethode behandelt.

Das m-Oxydiphenylamin bildet sich nach der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + C_6H_5.NH_2 = C_6H_4\begin{matrix}OH\\NH\\C_6H_5\end{matrix} + H_2O.$$

m-Oxydiphenylnitrosamin.

$$C_6H_4\begin{matrix}OH\\N\\C_6H_5\end{matrix}NO = C_{12}H_{10}N_2O_2.$$

Reines bei 82° schmelzendes m-Oxydiphenylamin wird in Alkohol gelöst und mit der nötigen Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt. Auf diese Lösung lässt man genau die berechnete Menge salpetrigsaures Natrium, in viel Wasser (1—200) gelöst, langsam unter häufigem Schütteln einwirken.

Arbeitet man genau nach den richtigen Verhältnissen und sorgt nebenbei für gute Kühlung, so scheidet sich der Nitrosokörper in feinen, gelben Nadeln aus. Nach vollkommener Abscheidung wird filtrirt, das Nitrosamin zunächst mit verdünnter Schwefelsäure und nachher mit Wasser gut ausgewaschen. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus gewöhnlichem Alkohol bekommt man schöne, gelbe Nadeln von chemisch reinem Nitrosamin. Das m-Oxydiphenyl-

nitrosamin schmilzt bei 115°, wobei auch eine teilweise Zersetzung des Körpers stattfindet. Es ist leicht löslich in Aether, Alkohol und Eisessig, schwerer löslich in Benzol und Ligroin. Aus den beiden letzten Lösungsmitteln krystallisirt das m-Oxydiphenylnitrosamin ebenfalls in Nadeln. Die Verbindung verhält sich wie ein Nitrosamin, sie liefert mit Phenol und conc. Schwefelsäure in glatter Weise die Liebermann'sche Reaktion.

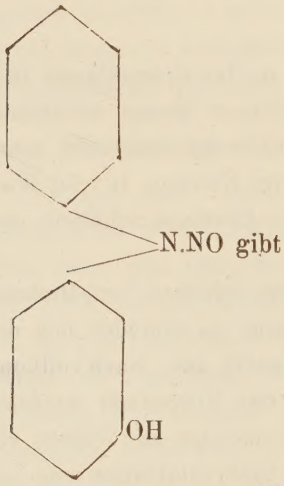
Wie die Analyse beweist, enthält der Körper nur eine Nitrosogruppe, wie es auch nach der angewendeten Menge Natriumnitrit nicht anders vorauszusehen war.

Stickstoffbestimmung:

0,1703 g Substanz gab 19,5 ccm feuchten Stickstoff bei 15° Cels. und 739 mm Luftdruck.

Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2O_2$:
N. 13,04	13,08 p. Ct.

Umlagerung in p-Nitroso-m-Oxydiphenylamin.



m-Oxydiphenylnitrosamin p. Nitroso-m-Oxydiphenylamin.

Zur Umwandlung in das p-Nitrosoprodukt wird 1 Gewichtsteil m-Oxydiphenylnitrosamin in einem Gemisch von 7 Teilen Aether und 2 Teilen abs. Alkohol gelöst und diese Lösung mit 1 Gewichtsteil alkoholischer Salzsäure (erhalten durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoffgas in abs. Alkohol) versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich sofort dunkelrot und zugleich tritt auch eine schwache Erwärmung ein. Nach kurzer Zeit mit Eis gekühlt, beginnt die Abscheidung von kleinen, bräunlich-gefärbten Blättchen eines chlorwasserstoffsauren Salzes, die nach eintägigem Stehen beendigt ist. Das Salz wird abgesaugt und mit Aether so lange gewaschen, bis derselbe farblos filtrirt. Die Menge des salzsauren p-Nitroso-m-Oxydiphenylamin entspricht ungefähr dem Gewichte des verwendeten Nitrosamins. Dieses Salz ist eine sehr unbeständige Verbindung, indem es sich schon an der Luft, noch leichter mit Wasser unter Abspaltung von Salzsäure zersetzt. Um zur freien Basis zu gelangen, spaltet man das chlorwasserstoffsaure Salz mit einer verdünnten wässrigen Lösung von kohlensaurem Natrium oder Aetznatron. Am reinsten erhält man sie, wenn die Zersetzung mit Natronlauge vorgenommen wird, wobei die Basis wahrscheinlich unter Bildung einer Natriumverbindung in Lösung geht. Für die Annahme einer solchen Verbindung würde ja der phenolartige Charakter des Körpers sprechen. Aus dieser alkalischen Lösung, die man, wenn nötig, zuerst filtrirt, wird durch Einleiten von Kohlensäuregas das p-Nitroso-m-Oxydiphenylamin als glänzendes, rotes Pulver ausgefällt. Dasselbe wird nach scharfem Trocknen in Benzol gelöst, aus welchem es in prachtvollen, roten Nadeln krystallisirt. Die Substanz ist löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, in Natronlauge und Ammoniak, wenig löslich in kohlensaurem Natrium. In Aether ist der Körper schwer löslich und fast unlöslich in Ligroïn.

Zwischen 90—100° getrocknet, schmolz die Verbindung unter Zersetzung gegen 170°.

Analyse:

0,097 g des Körpers lieferten 11,25 ccm feuchten Stickstoff bei 17° Cels. und 743 mm Druck.

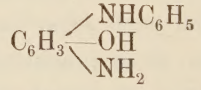
0,1405 g Substanz gaben 0,3455 g Kohlensäure und 0,065 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2O_2$:
C. 67,06	67,29 p. Ct.
H. 5,14	4,67 „
N. 13,15	13,08 „
O. —	14,96 „

Kocht man das salzsaure p-Nitroso-m-Oxydiphenylamin oder die freie Basis anhaltend mit verdünnter Natronlauge, so spaltet sich Anilin ab. Aus dieser Reaktion folgt unmittelbar, dass die Hydroxylgruppe und die Nitrosogruppe an einem Benzolkern haften, wie dies aus der vorstehenden Strukturformel deutlich ersichtbar ist. Es erfolgt hier nämlich die Spaltung analog der vom Nitrosodimethylanilin in alkalischer Lösung, wobei bekanntlich Dimethylamin und Nitrosophenol entsteht.

Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf p-Nitroso-m-Oxydiphenylamin.

Das p-Nitroso-m-Oxydiphenylamin geht durch Reduktion in p-Amido-m-Oxydiphenylamin über, welches folgende Formel besitzt:



Man gewinnt dasselbe, indem man die salzsaure Paranitrosobase in ein Reaktionsgemisch von Zinn und Salzsäure langsam einträgt. Die Einwirkung erfolgt gut bei Zimmertemperatur, wobei das Salz in Lösung übergeführt wird. Das p-Amido-m-Oxydiphenylamin ist alsdann in der

Flüssigkeit in Form seines Zinndoppelsalzes vorhanden und wird nach dem Verjagen der Salzsäure mittelst Schwefelwasserstoff isolirt. Zur Gewinnung der freien Amidoverbindung wird die Lösung des chlorwasserstoffsauren Salzes genügend eingeengt und mit kohlensaurem Natrium neutralisirt. Das Eindampfen der Flüssigkeit muss unter Zuleitung von Schwefelwasserstoff geschehen, da das Diamin gegen Oxydation sehr empfindlich ist.

Nach Zusatz von kohlensaurem Natrium scheiden sich schöne, silberglänzende Blättchen ab, die sich jedoch schon beim Filtriren bläulich färben. Die Krystalle werden sorgfältig mit Wasser gewaschen und aus reinem verdünnten Alkohol umkrystallisirt. Man erhält bläuliche Blättchen, welche einen Schmelzpunkt von 135° zeigen.

Analyse:

0,1215 g Substanz lieferte 15 ccm feuchten Stickstoff bei 21° Cels. und 743 mm Barometerstand.

0,087 g des Körpers gaben 0,229 g Kohlensäure und 0,051 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2O$:
C. 71,79	72 p. Ct.
H. 6,51	6 „
N. 13,73	14 „
O. —	8 „

Das p-Amido-m-Oxydiphenylamin ist sehr leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Aceton, schwerer löslich in Benzol und Aether, kaum löslich in Ligroïn. Die Verbindung ist basischer Natur und löst sich in Folge dessen leicht in verdünnter Schwefel- und Salzsäure. Die Salze zeigen wenig Beständigkeit.

Nach der obenstehenden Formel kann das p-Amido-m-Oxydiphenylamin als ein Phenylendiaminderivat aufgefasst werden, mit dem es auch seine Unbeständigkeit teilt.

Hydroxyazophenin.

Für das Azophenin, welches zuerst von Kimich[1]) durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin und Nitrosophenol auf Anilin bei Gegenwart von Essigsäure erhalten wurde, sind in neuerer Zeit noch verschiedene Bildungsweisen aufgetaucht. Dieser eigenthümliche Körper hat, wie O. N Witt richtig gefunden, die Zusammensetzung $C_{36}H_{29}N_5$, während Kimich in die Formel noch ein Sauerstoffatom aufnahm. Dass Kimich Sauerstoff im Molekül des Azophenins annahm, ist dadurch veranlasst, dass dieser Körper bei der Analyse sehr schwer verbrennt.

Kürzlich fanden O. Fischer und E Hepp[2]), dass p-Nitrosodiphenylamin mit überschüssigem Anilin und etwas salzsaurem Anilin beim Erhitzen auf dem Wasserbade grosse Mengen von Azophenin bildet.

Ich suchte nun aus p-Nitroso-m-Oxydiphenylamin in ganz analoger Weise ein hydroxylirtes Azophenin zu gewinnen und verfuhr dabei folgendermassen:

1 Gewichtsteil salzsaures p-Nitroso-m-Oxydiphenylamin, 1 Teil salzsaures Anilin und 4 Gewichtsteile Anilin wurden in einem Kölbchen etwa 3 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Das Reaktionsprodukt besteht aus einer mit Anilin durchsetzten Krystallmasse. Man digerirt mit 50% Alkohol, um das überschüssige Anilin und salzsaure Anilin zu entfernen, und saugt schliesslich die schwerlöslichen Krystalle ab. Dieselben werden mit Alkohol obiger Concentration so lange gewaschen, bis derselbe nahezu farblos abläuft. Es bleiben sodann braungefärbte Nadeln zurück, die nach dem Trocknen aus reinem Toluol mehrmals umkrystallisirt werden. Aus diesem Kohlenwasserstoff kry-

1) Ber. d. deutschen chem. Ges. VIII. 1028.
2) Ber. d. deutschen chem. Ges. XX. 2479.

stallisirt das Hydroxyazophenin in schönen, braunen Nadeln, welche constant bei 197° schmelzen. Die Substanz ist löslich in abs. Alkohol, Benzol und Chloroform, weniger löslich in Aether und Ligroïn, schwer löslich in verdünntem Alkohol und ganz unlöslich in Wasser. Conc. Schwefelsäure löst das Hydroxyazophenin mit rotbrauner Farbe. In wässrigen Alkalien ist die Verbindung nicht löslich, dagegen löst sie sich mit Leichtigkeit in alkoholischer Natronlauge, enthält also eine Hydroxylgruppe. Durch verdünnte Säuren wird dieses Oxyazophenin aus seinen alkohol-alkalischen Lösungen wieder unverändert ausgefällt.

Die Verbrennung lieferte folgende Resultate:

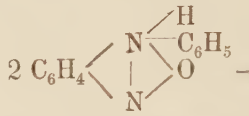
0,113 g Substanz mit Bleichromat verbrannt lieferten 13 ccm feuchten Stickstoff bei 23° Cels. und 738 mm Barometerstand.

0,1258 g des Körpers gaben 0,3615 g Kohlensäure und 0,0645 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{30}H_{24}N_4O$:
C. 78,4	78,95 p. Ct.
H. 5,69	5,26 „
N. 12,58	12,28 „
O. —	3,51 „

Zum Schluss sei noch bemerkt, dass mit demselben Erfolg bei der Darstellung des Hydroxyazophenins statt salzsaures Anilin auch essigsaures Anilin benutzt werden kann. Das p-Nitroso-m-Oxydiphenylamin nimmt an der Bildung des Hydroxyazophenins teil, woraus sich ergibt, dass der Azopheninprozess nicht lediglich ein Oxydationsvorgang des Anilins ist, wie O. N. Witt kürzlich angenommen hat. Dies lässt sich auch noch dadurch widerlegen, dass p-Bromanilin und p-Nitrosodiphenylamin ein vierfach gebromtes Azophenin geben, sowie verschiedene andere substituirte p-Nitrosodiphenylaminabkömmlinge auch substituirte Azophenine bilden.

Der Azopheninprozess aus p-Nitrosodiphenylamin kann folgendermassen gedeutet werden:



p-Nitrosodiphenylamin

$C_{36}H_{29}N_5 + H_3N + 2\ H_2O + C_6H_5.NH.C_6H_4.NH_2.$

Azophenin p-Amidodiphenylamin.

Verhalten von Nitrosobenzylanilin gegen alkoholische Salzsäure.

Ich habe bereits in der Einleitung angegeben, dass Phenylbenzylnitrosamin durch alkoholische Salzsäure keine Umlagerung erleidet. Lässt man sehr wenig alkoholische Salzsäure auf die aetherische Lösung des Nitrosamins einwirken, so wird unter Entwicklung von salpetriger Säure hauptsächlich salzsaures Benzylanilin zurückgebildet. Eine andere Reaktion findet jedoch statt, wenn man mehr alkoholische Säure in Anwendung bringt. Es treten Benzaldehyd und Anilin auf, was besonders beim Uebergiessen des abgeschiedenen salzsauren Salzes mit Wasser stark zum Vorschein kommt. Diese Erscheinung erklärt sich dadurch, dass zunächst salzsaures Benzylanilin und salpetrige Säure entsteht. Letztere Säure oxydirt das Benzylanilin zu Benzylidenanilin, dessen Salz momentan mit Wasser in Anilin und Benzaldehyd zerfällt.

Ich habe bei Gelegenheit das salzsaure Salz des Benzylidenanilins gewonnen, indem ich zu einer conc. Lösung von Benzylidenanilin in abs. Alkohol alkoholische Salzsäure fügte. Es schieden sich gelbe Nadeln ab, die jedoch schon beim Liegen an der Luft den Geruch nach Benzaldehyd verbreiteten. In Berührung mit Wasser trat eine sofortige

Zersetzung ein. Das Salz konnte wegen seiner zu grossen Unbeständigkeit nicht analysirt werden.

Das aus der ätherischen Lösung des Nitrosobenzylanilins durch alkoholische Salzsäure abgeschiedene Salz ist also ein Gemenge von salzsaurem Benzylanilin und salzsaurem Benzylidenanilin.

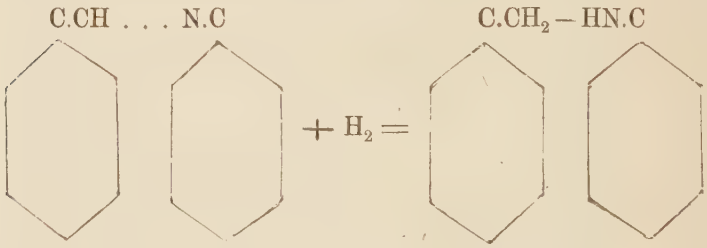
Die Erklärung der Entstehung der letzteren Verbindung kann man sich durch folgenden Prozess veranschaulich machen:

$$\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!NH + N_2O_3 = \begin{matrix} C_6H_5CH \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!N + H_2O + 2\,NO.$$

II.

Ueber einige substituirte Benzylamine.

Die Condensationsprodukte aus aromatischen Aldehyden und primären Aminbasen vom Typus „Benzylidenanilin“ lassen sich sehr leicht durch passende Reduktion in substituirte Benzylamine überführen, z. B.:



Benzylidenanilin gibt Benzylanilin.

Eine derartige Anlagerung von Wasserstoff an vorgeführte Aldehydverbindungen ist in saurer wässriger Lösung nicht möglich, da diese Körper durch Säuren und bei Anwesenheit von Wasser wiederum in ihre Componenten zerfallen.

In wässriger alkalischer Flüssigkeit scheint eine glatte Reaktion ebenfalls nicht stattzufinden.

O. Fischer[1]) fand nun, dass diese Verbindungen in

1) Ber. d. deutschen chem. Ges. XIX. 748.

Reduktionskörper umgewandelt werden können, wenn man in vollkommen wasserfreien Lösungsmitteln operirt, und gebrauchte als solches abs. getrockneten Alkohol. Als reduzirendes Reagenz benutzte O. Fischer Natrium resp. Natriumamalgam.

In der nun geschilderten Weise wurde zuerst Hydrobenzamid reduzirt, welches der Hauptsache nach in Mono- und Dibenzylamin zerfällt.

Auf Anregung des Herrn Prof. Dr. O. Fischer habe ich die durch Condensation von Benzaldehyd mit aromatischen primären Aminbasen entstehenden Benzylidenverbindungen reduzirt und gelangte so zu substituirten Benzylaminen, die bis jetzt noch wenig untersucht worden sind. Sie wurden bisher fast ausschliesslich durch Wechselwirkung von Benzylchloriden mit Aminen erhalten.

Phenylbenzylamin.

$C_6H_5CH_2.NH.C_6H_5$.

Benzylidenanilin wird in der ungefähr 4—5fachen Menge abs. wasserfreiem Alkohol gelöst und in diese Lösung nach und nach die 2—3fache berechnete Menge Natrium in dünnen Scheiben eingetragen. Ist die Reaktion beendet, so scheidet man die Basis mit Wasser ab. Das ausgeschiedene Oel besteht wesentlich aus Benzylanilin und noch etwa unverändert gebliebenem Benzylidenanilin. Dasselbe wird, nachdem entweder der geringe Ueberschuss an Alkohol verdampft oder mit Wasser noch genügend verdünnt wird, mit Aether extrahirt.

Um die Basis rein zu gewinnen, resp. vom Benzylidenanilin zu trennen, schüttelt man die ätherische Lösung mit mässig verdünnter Salzsäure so lange, bis sich kein salzsaures Benzylanilin mehr abscheidet. Das chlorwasserstoffsaure Salz wird filtrirt und mit Aether gewaschen. Nach-

dem man die salzsaure Verbindung mit Natronlauge zersetzt hat, zieht man abermals mit Aether aus und trocknet die ätherische Lösung mit festem Kali. Nach Abdestillirung des Aethers wird das Amin fraktionirt.

Dasselbe siedet zwischen 298–300° (uncor.) unzersetzt und erstarrt sofort beim Erkalten krystallinisch. Das Benzylanilin ist nach diesem Verfahren dargestellt chemisch rein. Die Ausbeute an ganz reinem Amin beträgt 50 p. Ct.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass mit 2% Natriumamalgam ein noch günstigeres Resultat erzielt werden kann.

Zur Identifizirung des Benzylanilins führte ich dasselbe in das Nitrosamin über, welches den richtigen Prozentgehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff besass.

0,1605 g des Nitrosamins gaben 0,4322 g Kohlensäure und 0,0818 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2O$:
C. 73,44	73,59 p. Ct.
H. 5,66	5,66 „
N. 13,68	13,21 „
O. —	7,54 „

Noch sei hier einer Trennungsmethode des Benzylanilins vom Benzylidenanilin Erwähnung gethan, welche auch für die Homologen des Benzylanilins Anwendung finden kann. Das Gemenge der beiden Körper wird mit verdünnter Mineralsäure erhitzt, wodurch die Benzylidenverbindung in ihre Bestandteile, Anilin und Benzaldehyd, zerlegt wird. Man macht die Flüssigkeit alkalisch und destillirt das Anilin sammt dem Benzaldehyd mit Wasserdampf über. Das Benzylanilin bleibt im Rückstand und kann mit Aether entzogen werden.

Reduktion von Benzyliden-p-toluidin.

$$C_6H_4\begin{cases}N=HC.C_6H_5\\CH_3\end{cases} + H_2 = C_6H_4\begin{cases}NH—H_2C.C_6H_5\\CH_3\end{cases}.$$

Das Condensationsprodukt wurde durch Erhitzen gleicher Moleküle Benzaldehyd und p-Toluidin gewonnen[1]). Ich reinigte die Verbindung durch Destillation, wobei das Benzylidenparatoluidin bei 310—315° (uncor.) als schwach gelbgefärbtes Oel überging, welches in der Vorlage beim Erkalten eine krystallinische Struktur annahm.

Zur Reduktion wird die Aldehydverbindung in dem 6fachen Gewichte abs. Alkohol gelöst. Auf diese Lösung wirkt man mit einer 2fach berechneten Menge Natriumamalgam, am besten im zerkleinerten Zustande, ein. Die Einführung des Amalgams muss allmählich erfolgen und der Kolbeninhalt öfters durchgeschüttelt werden. Die ganze Operation wird bei Zimmertemperatur ausgeführt, und nachdem alles Natriumamalgam eingetragen ist, erwärmt man noch kurze Zeit am Rückflusskühler. Durch Zusatz von Wasser wird aus der alkoholischen Flüssigkeit ein bräunliches Oel abgeschieden, welches genau so wie bei Benzylanilin behandelt wird. Man schüttelt die ätherische Lösung mit conc. Salzsäure, die mit dem halben Volumen Wasser verdünnt ist. Auch hier findet die Abscheidung eines salzsauren Salzes statt.

Das Benzylparatoluidin destillirt bei 312—313° (uncor.) als gelbes Oel über, welches erst nach wochenlangem Stehen bei Winterkälte fest wird. Man erhält auf diese Weise 50—60% reines Amin. Die Basis löst sich leicht in Alkohol und Aether, fast gar nicht in Wasser; ihr salzsaures Salz ist schwer in Wasser, leicht in Alkohol und heissem

1) Schiff. A. 140. 96.

Benzol löslich; das schwefelsaure Salz ist leicht löslich in Wasser.

0,206 g Substanz gaben 13 ccm. feuchten Stickstoff bei 14° Cels. und 738 mm Luftdruck.

0,197 des Körpers lieferten 0,616 g Kohlensäure und 0,138 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{15}N$:
C. 85,28	85,28 p. Ct.
H. 7,78	7,61 „
N. 7,21	7,11 „

Nitrosoderivat des Benzylparatoluidins.

$$C_6H_4\begin{cases} N\begin{cases} H_2C.C_6H_5 \\ NO \end{cases} \\ CH_3 \end{cases} = C_{14}H_{14}N_2O.$$

Die Nitrosoverbindung dieses Amins scheidet sich bei der Einwirkung von 1 Molekül Natriumnitrit auf die wässerige schwefelsaure Lösung von 1 Molekül Benzylparatoluidin als hellgelbes Oel. Durch Reiben mit einem Glasstabe am Gefässe oder besser durch starkes Abkühlen erstarrt das Oel sehr bald. Man pulverisirt die feste Masse und wäscht sie mit Wasser. Aus verdünntem Alkohol erhält man schöne gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 53°.

Das Nitrosamin löst sich in abs. Alkohol, Benzol, Aether und Ligroïn. In Wasser ist die Verbindung unlöslich.

Mit Phenol und Schwefelsäure gibt der Körper die Liebermann'sche Reaktion.

Analyse:

0,2232 g des Körpers gaben 25,5 ccm. Stickstoff bei 12° Cels. und 720° mm Druck.

0,167 g Substanz lieferten 0,4555 g Kohlensäure und 0,103 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2O$:
C. 74,3	74,34 p. Ct.
H. 6,85	6,19 „
N. 12,84	12,39 „
O. —	7,08 „

Beim Erhitzen erleidet das Benzylparatoluidin leicht eine Zersetzung.

Condensation von Paratoluidin mit m-Nitrobenzaldehyd.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH \\ NO_2 \end{matrix} = \begin{matrix} N \\ H_3C \end{matrix} > C_6H_4 = C_{14}H_{12}N_2O_2.$$

Durch Mischung von genau 1 Molekül reinem m-Nitrobenzaldehyd und 1 Molekül p-Toluidin tritt sofort eine merkliche Reaktion ein. Das Gemenge färbt sich gelb, wird dickflüssig und nach wenigen Minuten erhärtet das Ganze. Zur Vervollständigung der Einwirkung erhitzt man noch kurze Zeit auf dem Wasserbade, bis das bei dem Prozess entstandene Wasser entwichen ist. Ist dies eingetreten, so resultirt eine rötliche, klare Flüssigkeit, die schnell beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Das Produkt besteht fast vollständig aus m-Nitrobenzylidenparatoluidin. Aus gewöhnlichem Alkohol erhält man dasselbe in langen, gelben Nadeln, die zwischen 97—98° schmelzen. Das Condensationsprodukt ist schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Ligroïn, leichter löslich in heissem Alkohol und Benzol und unlöslich in Wasser.

Durch verdünnte Säuren wird das m-Nitrobenzylidenparatoluidin in seine Componenten gespalten.

Analysenergebnis:

0,2305 g Substanz gab 23 ccm feuchten Stickstoff bei 11° Cels. und 745 mm Luftdruck.

0,2725 g des Körpers gaben 0,701 g Kohlensäure und 0,132 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2O_2$:
C. 70,14	70,00 p. Ct.
H. 5,38	5,00 „
N. 11,66	11,67 „
O. —	13,33 „

Wie die vorhergehenden Condensationsprodukte wurde auch dieses zu reduziren versucht, gelangte aber keineswegs zu einem homogenen Körper.

Vollzugsgleichung.

$$C_6H_4\begin{<}{CHO}{NO_2} + C_6H_4\begin{<}{CH_3}{NH_2} = C_{14}H_{12}N_2O_2 + H_2O.$$

Benzaldehyd und β-Naphtylamin.

Beim Erhitzen gleicher Moleküle dieser Substanzen auf Wasserbadtemperatur entsteht unter Austritt eines Moleküls Wasser eine harte, gelbe Masse, welche aus mehr oder weniger reinem Benzyliden-β-naphtylamin besteht. Die Reinheit des Produktes hängt von der Güte der Ausgangsmaterialien ab. Die Verbindung wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol und event. Zusatz von Thierkohle gereinigt, wodurch auch der Schmelzpunkt bei 100,5° constant bleibt. Das Benzyliden-β naphtylamin ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn. Es krystallisirt aus Alkohol und Aether in Warzen, aus Benzol und Ligroïn in Nadeln. Verdünnte Salz- und Schwefelsäure spalten den Körper in Benzaldehyd und β-Naphtylamin. In reinem Zustande ist die Verbindung vollkommen weiss und sehr beständig.

Ergebnis der Analyse:

0,17 g Substanz lieferten 0,55 g Kohlensäure und 0,0885 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{13}N$:
C. 88,24	88,31 p. Ct.
H. 5,78	5,63 „
N. 6,34	6,06 „

Bildungsgleichung:

$$C_6H_5.CHO + C_{10}H_7.NH_2 = C_6H_5CH = N.C_{10}H_7 + H_2O.$$

Benzyl-β-naphtylamin.

$$C_6H_5CH_2 - HN.C_{10}H_7.$$

Das Benzyl-β-naphtylamin entsteht aus der Benzylidenverbindung in ganz analoger Weise, wie das Benzylanilin und Benzylparatoluidin aus ihren entsprechenden Aldehydcondensationen.

Zu diesem Körper wendet man ebenfalls Natriumamalgam im Ueberschuss an und führt vom Anfang die Operation in der Wärme aus. Um die reduzirte Basis abzuscheiden, giesst man die alkoholische Lösung in Eiswasser ein. Das abgeschiedene feste Benzyl-β-naphtylamin wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die alkoholische Lösung muss jedoch zuvor mit Thierkohle aufgekocht werden, da anhaftende Spuren schmieriger Produkte das Krystallisiren beeinflussen. Der Körper bildet aus Alkohol kleine, weisse, federförmige Krystalle, aus Aether kleine Prismen. Er ist unlöslich in Wasser, löslich in Benzol und Ligroïn. Das Benzyl-β-naphtylamin ist nur eine schwache Basis und gibt keine beständigen Salze. In verdünnter Schwefelsäure löst sie sich leicht, sehr schwer in Salzsäure.

Der Schmelzpunkt wurde bei 68° gefunden.

Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Analyse:

0,1265 g Substanz gaben 7 ccm feuchten Stickstoff bei 15° Cels. und 747 mm Druck.

0,1705 g des Körpers lieferten 0,546 g Kohlensäure und 0,1 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{15}N$:
C. 87,34	87,55 p. Ct.
H. 6,52	6,44 „
N. 6,36	6,01 „

Benzyl-β-naphtylnitrosamin.

Löst man Benzyl-β-naphtylamin in Alkohol und verdünnter Schwefelsäure, so fällt auf Zusatz der berechneten Menge Natriumnitrit, in Wasser gelöst, ein flockiger Niederschlag des Nitrosamins aus. Die Substanz, welche unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn ist, krystallisirt aus der concentrirten alkoholischen Lösung in langen, feinen, schwachgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 111—112°. Aus Aether erhält man strahlenförmig ausgebildete Krystalle.

Das Benzyl-β naphtylnitrosamin ist ziemlich unbeständiger Natur und zersetzt sich bei langem Kochen seiner Lösungen mit Thierkohle.

Der Körper gibt in der bekannten Weise die Lieber mann'sche Reaktion.

0,101 g Substanz gaben 9,5 ccm feuchten Stickstoff bei 15° Cels. und 733 mm Luftdruck.

0,1585 g des Körpers lieferten 0,4535 g Kohlensäure und 0,079 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{14}N_2O$:
C. 78,03	77,86 p. Ct.
H. 5,54	5,34 „
N. 10,62	10,69 „
O. —	6,11 „

Benzylparaamidodimethylanilin.

Das p-Amidodimethylanilin wurde nach einer Vorchrift von Schraube[1]) aus Nitrosodimethylanilin dargestellt. Die Benzylidenverbindung wurde durch Erhitzen von 1 Aequivalent Benzaldehyd und 1 Aequivalent p-Amidodimethylanilin gewonnen.

Darstellung: Benzylidenparaamidodimethylanilin wird in lauwarmer Lösung von 8 Teilen Alkohol mit der doppelten berechneten Menge 2% Natriumamalgams reduzirt. Beim längeren Stehen scheiden sich aus der abgekühlten alkoholischen Lösung hellgelbe Blätter ab, den Rest fällt man mit Wasser.

Durch Umkrystallisiren aus Alkohol werden schwach gelbgefärbte Blätter vom Schmelzpunkt 48° erhalten.

Aus der Lösung in Alkohol fällt Wasser kleine gelbe Blättchen. Das Benzylparaamidodimethylanilin ist stark basisch, löst sich leicht in verdünnten Mineralsäuren, sowie auch in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn. Aus seinen Salzlösungen wird es durch stärkere Basen wieder ausgeschieden.

Die Verbindung ist unzersetzt destillirbar. Ferner interessant ist die grosse Krystallisationsfähigkeit der Base.

Das Benzylparaamidodimethylanilin besitzt die Formel

$$C_{15}H_{18}N_2 = C_6H_4\begin{cases} NH - H_2C.C_6H_5 \\ N < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \end{cases}$$

und kann als ein Benzyl-p-dimethylphenylendiamin aufgefasst werden.

0,21 g Substanz lieferten 23 ccm feuchten Stickstoff bei 16° Cels. und 746 mm Luftdruck.

0,1565 g des Körpers gaben 0,455 g Kohlensäure und 0,115 g Wasser.

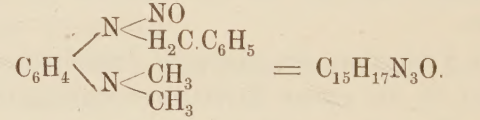
---

1) Ber. d. deutschen chem. Ges. VIII. 619.

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{18}N$:
C. 79,29	79,65 p. Ct.
H. 8,16	7,96 „
N. 12,53	12,39 „

Nitrosamin des Benzyl-p-dimethylphenylendiamins.

Gewinnung: Ein Molekül Benzylparaamidodimethylanilin wird in 1 Molekül verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit einer wässerigen Lösung von 1 Molekül Natriumnitrit versetzt. Der ausgeschiedene Nitrosokörper wird aus Alkohol umkrystallisirt, woraus man feine, gelbe Nadeln erhält, deren Schmelzpunkt bei 127—128° beobachtet wurde. Das Nitrosamin löst sich sehr gut in heissem Alkohol, heissem Benzol und Ligroïn, es ist unlöslich in Wasser. Die Verbindung liefert mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure die Nitrosoreaktion. Sie zersetzt sich sehr leicht bei starkem Erhitzen unter Entwicklung von salpetrigsauren Dämpfen und besitzt die Formel:



$= C_{15}H_{17}N_3O.$

0,1235 g Substanz gaben 17,75 ccm feuchten Stickstoff bei 16° Cels. und 749 mm Druck.

0,092 g des Nitrosamins lieferten 0,239 g Kohlensäure und 0,0595 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{17}N_3O$:
C. 70,85	70.59 p. Ct.
H. 7,18	6,67 „
N. 16,51	16,47 „

Ueber ein Reduktionsprodukt des Lophins.

Das Lophin wurde ausschliesslich durch trockene Destillation von Hydrobenzamid gewonnen[1]).

Zur Reduktion wurde 1 Gewichtsteil Lophin in der 20fachen Quantität abs. getrocknetem Alkohol gelöst und mit dem halben Gewichte metallischen Natrium reduzirt. Das Lophin braucht nicht vollkommen in Alkohol gelöst zu sein, ein Stückchen Natrium in die heisse Lösung gebracht genügt, das schwerlösliche Lophin zum Verschwinden zu bringen. Ist alles Natrium zugesetzt, so fügt man vorsichtig das mehrfache Volumen Wasser zu. Es scheidet sich ein weisser, flockiger Niederschlag aus, der nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen nochmals auf dieselbe Weise reduzirt wird. Eine zweite Reduktion ist nötig, da dem Produkt noch unverändertes Lophin beigemengt ist. Der abermals mit Wasser gefällte Reduktionskörper wird schliesslich wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält sonach kleine, weisse Prismen vom Schmelzpunkt 259°.

Zur Analyse wurde der Körper bei 100° getrocknet und gab folgende Werte:

0,135 g Substanz lieferte 11 ccm feuchten Stickstoff bei 14° Cels. und 743 mm Druck.

0,12 g des Körpers gaben 0,3715 g Kohlensäure und 0,067 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{18}N_2$:
C. 84,43	84,56 p. Ct.
H. 6,2	6,04 „
N. 9,37	9,4 „

Das Lophin $C_{21}H_{16}N_2$ hat also 2 Atome Wasserstoff addirt und ging in ein Hydrolophin von der Formel $C_{21}H_{18}N_2$

1) Redziszewski, Ber. d. deutschen chem. Ges. X. 71.

über. Das Hydrolophin ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Toluol, weniger löslich in Ligroïn. Das schwefelsaure Salz ist leicht löslich in heissem Wasser; das salzsaure Salz ist in Wasser schwer, in Alkohol sehr leicht löslich. Beide Salze werden durch Wasser teilweise zersetzt.

Durch Erhitzen bis zum Schmelzpunkt und darüber erleidet das Hydrolophin Zersetzung.

Platindoppelsalz.

Dasselbe wurde durch Eingiessen der heissen alkoholischen Lösung des salzsauren Hydrolophins in eine heisse überschüssige alkoholische Lösung von Platinchlorid erhalten. Das sehr wenig concentrirte Gemisch setzt beim Abkühlen schöne, orange Prismen ab, welche in Alkohol und Wasser schwerlöslich sind. Die Krystalle wurden mit Alkohol gewaschen und bei 110° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

0,222 g Platinsalz gaben 0,0425 g metallisches Platin.

Gefunden:	Berechnet für $(C_{21}H_{18}N_2.HCl)_2PtCl_4$
Pt. 19,14	19,33 p. Ct.